



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1930, 4(3): 1-12

ISSUE DATE:

1930-12-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45902>

RIGHT:

抄

録

(1)

## 抄 録

或種の膠質の凝固電気傳導度及び吸収スペクトルに  
及ぼす光の影響S. Roy and N. R. Dhar ; J. phys. Chem. **34**, 122 (1930)

一定時間光に曝寫したゾルと然らざるゾルに就て數種の電解質の凝固力を測定した。その結果によれば水酸化鐵水酸化クロム、水酸化デクロニウム及び二酸化マンガンのゾルは光に曝寫することによつて安定度小となり、プロシヤ青、フェロシアン化銅、マスチックス及び Gum dammar のゾルは光に曝寫することによつて安定度大となる。溫状態及び冷状態で作つた水酸化セリウムのゾル、Odén の硫黄のゾル、二酸化マンガ及びフェロシアン化銅のゾルの稀薄なるものを長時間日光に曝寫することによつてそれが凝固することを認めた。ゾルの光による凝固は (a) 安定を保つべきイオンの分解、(b) ゾルの粒子の反撥力の消失の二つの原因、殊に主として (a) の爲に起る。又 Arrhenius の型のセルを用ひてゾルの電気傳導度を測定した結果によれば  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  (溫状態で作つたもの)、 $\text{MnO}_2$ 、プロシヤ青及びフェロシアン化銅のゾルは光に長時間曝寫することによつて傳導度増加し、五酸化バナヂウム、Gum dammar 及びマスチックスのゾルは減少することを示してゐる。

石英スペクトログラフを用ひて吸収スペクトルを測定した結果  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  及びプロシヤ青のゾルの場合光の著しい吸収を示し、Gum dammar のゾルの場合は非常に僅か吸収を示す。それ故に前者の場合はゾルの粒子が集合し、後者の場合は分離されるといふ事が推量される。(馬場日出男抄録)

(2)

抄

録

## 蒸気圧の運動論 溶液の蒸気圧

Samuel Clement Bardford; Phil. Mag. 10, No.62, 160(1930)

液體の蒸気壓に分子間の引力を考慮すべきを論じ、Maxwell の分子運動速度の分配論より蒸気壓を分子の引力運動容積のみの函数として次の式を運動論的に誘導し純液、溶液に就き夫々計算値と實驗値とがよく一致することを證明した。

純液に對しては、

$$p = 81.84 \frac{T\lambda}{A\varphi_s} e^{-\frac{9.665MA^{2/3}}{T\delta_1^2\lambda^2\varphi_s}}$$

溶液に對しては

$$p = \frac{M_2 w_1 T \lambda}{81.84 (\lambda M_1 w_2 + M_2 w_1) \varphi_s} e^{\frac{9.665 A^{2/3} M_1 S_1^{1/2} \{S_1^{1/2} \rho_1 w_1 (\delta_2^{1/2} - A^{1/6} \delta_1^{1/2}) + S_2 \rho_1 (w_1 + w_2) A^{1/6} \delta_1^{1/2}\}}{T \delta_1 \delta_2^{1/2} \lambda^2 \rho_1 (w_1 + w_2)}}$$

上式に於て  $T$  は絶対温度、 $\lambda$  は與へられた状態に於ける完全氣體中の分子の平均速度に對する液體中のその比、 $A$  は與へられた液體中の分子の凝聚状態、 $\varphi$  は差容積 (Co-volume),  $S$  は表面張力 ( $S_1$  は溶媒、 $S_2$  は溶質の表面張力),  $M$  は分子量、 $\rho$  は密度、 $w_1$ ,  $w_2$  は溶媒及び溶質の重量、 $\delta \times 10^{-8}$  は液體分子の最短接近距離である。液體中の分子の平均速度は強い引力の影響を受けるが故に完全氣體中の分子の速度と異り、この比  $\lambda$  は液體の凝集力  $K$  に關し、その關係は次の様である。

$$K \times 10^{-8} = 42.16y - 64.7y^2 + 952y^3$$

$$\lambda = 1 + y$$

此の蒸気壓の運動論は溶液論と結びつけて非常に興味あるものであつて、此の説によれば蒸気壓の降下、氷點の降下等を論ずるに當り、從來の液體中に於ける分子解離説等の必要なく、又今日迄不明と見做されてゐる諸種の現象を從來の力學を以て充分説明し得る餘地あることが明かとなつた。(横田泰三抄録)

—(抄 録)—

## 低温に於ける Ni の水素吸着

A. F. Benton and T. A. White, J. Am. Chem. Soc. **52**,  
2325 (1930)

括栓を使用しない装置を用ひ、還元ニッケルに水素の吸着を靜的に研究して次の如き實驗結果を得てゐる。

(1)  $0^{\circ}$  に於て  $-190^{\circ}\text{C}$  に於けるよりも多量の水素を吸着する。而して其の吸着量は一定條件に於て此れを再現することが出来る。併し一度  $0^{\circ}$  に於て吸着せしめたるものを其のまま  $-190^{\circ}\text{C}$  に冷却して其の吸着量を測ると直接  $-190^{\circ}\text{C}$  に於て測定したる量までに減少せずして却つて其の量丈餘計に吸着する。

(2) 吸着量と溫度との間に次圖の如き關係あることを見た。

此等のことを説明するために Ni 表面には少くとも兩型の吸着をする二種の Ni 原子の存在を假定して次の如く説明してゐる。

(a)  $0^{\circ}$  の如き比較的高溫に於ては一次型の吸着（活性化を供ふ）が起り  $-190^{\circ}$  の如き低温に於ては二次型の吸着（活性化を供はず）が起る。故に一度  $0^{\circ}$  に於て吸着させたものを  $-190^{\circ}\text{C}$  に冷却すると其の量丈餘型計に吸着する。而して兩型間の變遷の速度は低温に於て殆んど零である。

(b) (i) 上圖の  $-100^{\circ}-0^{\circ}$  間の水平直線より此の間に於て一分子層の吸着が行はれてゐることが分る（一次型）。

(ii)  $-200^{\circ}$  と  $-100^{\circ}\text{C}$  の間に極小點が生ずる理由は二次型の吸着は溫度と共に急減し一次型の吸着は増加するによる。

(iii)  $0^{\circ}-100^{\circ}$  間の傾斜は斯の如き高溫に於て 600mm の壓力では一分子層を

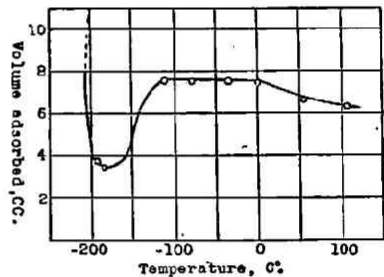


Fig. 1 Isobar for hydrogen on nickel: 600mm.

(4)

抄

録

形成することが出来ないことを示す。(李泰圭抄録)

### 高壓觸媒反應に對する討議

Proc. Roy. Soc. A. 127, 240 (1930)

Morgan 教授を座長として Bone, Applebey, Michels, Rideal, Green, Freeth, Hinshelwood, Donnan, Egerton, Maxted, Threlfall, (Armstrong) 氏等が集つて討議した記録である。此處には重要なものゝみを抄録する。

Prof. G. T. Morgan: 化學反應に壓力をかけるのは (1) 化學試薬の揮發性を少にして此れを液相に保つたため、(2) 氣體反應物の濃度を大にして反應速度を大ならしむるにある。殊に觸媒反應の時には不當なる高温を用ひるは不可なるが故に高壓に於ける操作が必要となる。彼は高壓の觸媒反應につき其れが現今工業的に行はれてゐるものと其れに關聯する反應を上の二つの目的に分類して其の發達の歴史と觸媒の種類及反應の機作を主に中間化合物説の立場から論じてゐる。

Prof. W. A. Bone: 氣體の高壓觸媒反應の研究に於て痛感するは、其の平衡條件に關する實驗値の缺除してゐること及び高壓に於ける物理恒數の不確實性と高壓其れ自身の役割について餘りにも貧弱なる知識しか有しないために理論的計算の不可能なることである。此等の不便を除く爲めに彼の指導する South Kensington の Imp. College 内の High Pressure Gas Research Lab. に於ては精巧なる高壓機械によつて平衡恒數の正確なる測定と氣體の壓縮度について研究してゐる。而して CO の水素添加反應の如く觸媒を異にすることによつて數種の反應を起す場合に或特種反應を起すには如何なる觸媒を用ひればよいかを此の平衡恒數の正確なる測定によつて知らんとしてゐる。

C. N. Hinshelwood: 高壓の觸媒反應の研究について次の二つの事を期待することが出来る。Langmuir の低壓に於ける反應速度が平壓に於けるそれよりも非常に

變つてゐるから高壓のそれも變つて來るに相違ない。然ば其の詳しき比較研究は吸着機作の究明と共に觸媒表面の構造に新しき重要な暗示をもたらすであらう。他の一は普通理論的に行はれてゐる觸媒反應は不可逆分解反應である。然し高壓に於ては其の逆反應も測定し得られるが故に其の詳細なる研究は觸媒反應に對する反應動力學の見解と熱力學の見解との間に重要な相關々係を見出すであらう。

M. P. Applebey: Bone 教授の提唱せる高壓平衡條件に於ける氣體の物理的性質の詳細なる研究の必要を再唱して後  $\text{NH}_3$  合成の觸媒と其の機作について論じてゐる。即ち  $\text{NH}_3$  合成に於ては最も優れたる觸媒であるが其の活性度が使用と共に急激に減少する弊がある。此れに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{KOH}$  等を加へると此の弊を除く促進剤の作用をなす。彼は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の作用について次の如く論じてゐる。即ち此の時に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  より得たる  $\text{Fe}$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  よりのそれよりも活性である。此は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  即ち  $\text{Fe}(\text{FeC}_2)_2$  は  $\text{Fe}(\text{AlO}_2)_2$  と isomorphism き造る性質がある。故に此れを還元して得たる  $\text{Fe}$  には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が一様に分散されて居て結晶の生長と活性粒子の結合を防ぐ役をなすによると云ふ。又此の反應の機作については觸媒は  $\text{N}_2$  を活性化する役目をなすものであつて彼の計算によれば觸媒による  $\text{N}_2$  の活性化 energy は均一系反應に於ける場合の  $\frac{1}{4}$  であると云ふ。此等のことより彼は此の場合に  $\text{Fe}$  の窒化物が出来るものであらうと云つてゐる。

A. M. J. F. Michels: 壓力の高低について次の定義を提議してゐる。

低 壓	2500 氣壓まで
中 壓	2500—10,000 氣壓
高 壓	10,000 氣壓以上

而して Morgan 教授の提出せる壓力の二つの影響の中の一を更に三つの方面より考察してゐる。即ち濃度の増加は(1)衝突回数を大にし従つて質量作用の法則の適用を不可ならしむ。(2)極性を感應せしめたり或は増加せしめ時には無極のものを有極にすることがある。(3) Potential energy を分子に與へて Distortion を起

(6)

抄

録

し、此がために比熱と光學的性質に變化を及ぼす此の結果として自由エネルギー、 $\phi$ -函数及熱力学ポテンシャル等に變化が生ずる。此等の影響を調べるために Amsterdam に於て彼は高壓（彼の所譯低壓）に於ける氣體の恒温式、液體及固體の壓縮度及粘度、液體に氣體の溶解度、透電恒數、屈折率、比熱、金屬の電気抵抗等を測定してゐる。

E. K. Ridcal: Cu 觸媒を交互に還元或は酸化すると其の活性度は増加する。此の酸化を高壓に於て行ふ時には簡單なる擴散法則に従つて酸化が起るが低壓の時には或る臨界壓を超えて此の法則は適用されない。而して此の臨界壓は活性度に比例して大なることを見た。此は活性な觸媒に於ては表面に無數の極微なる龜裂を生じ此れが多ければ多いほど此れを酸化すべき壓力の大なるを必要とするによる。従つて活性な觸媒に氣體が吸着する時に溶解が同時に起ることが想像される。彼によれば Taylor 等によつて得られたる吸着熱と吸着量との關係を示す圖（本誌、2, 105 参照）に於て最初の上昇部は全く溶解によつて生ずると云ふ。然ば高壓の觸媒反應に於て溶解は考慮すべき重要なる factor の一となるであらう。

S. T. Green: 今までの化學者は觸媒反應を單に中間化合物説或は吸着説の立場からのみ論じて觸媒の機作を論じてゐる。然し此れ等は或る反應を促進するのに如何なる觸媒を用ひればよいか。如何なる機作によつて斯る反應を起す様になつたかについては何等の解決も與へてくれない。此の點については化學者と物理學者との共力の研究によつて明にされるであらう。即ち表面の構造と觸媒作用の間に存在する關係を把握するにあらずんば觸媒作用に關する “Lock and Key” の謎は解けないのである。上の關係を研究せる文献として Frolich, Davidson and Fenske; Ind. Eng. Chem. Feb. 1929, p. 109 をあげることが出来る。

C. N. Hinshelwood: 觸媒反應に二つの重要なる事實がある。一は反應分子の rearrangement が行はれる前に其れに必要な energy を供給しなければならないこと、他は觸媒作用が表面の性質に非常に關係することである。故に反應分子が表

面に吸着する時に其は其の表面の性質に従つて其れに相當する distortion を受ける。此が大なれば大なるほど分子内の potential energy は大となり従つて rearrangement に要する energy が少となる。Prof. F. G. Donnan は Hinshelwood に次いで水素添加の際に其の反應速度が正確に水素壓の自乗根に比例することを引用して此の時に水素は原子の状態に吸着されるものであると述べてゐる。又は A. C. Egerton は Pb の化合物の如き "anti-Knock" が蒸氣として存する時には active chain breaker として作用するけれども其れが結合して火な粒子となる時には不活性となる事を述べて Hinshelwood の意見に同意してゐる。

E. F. Armstrong: Hilditch の論文を引いて促進劑の作用を論じてゐる。即ち其の作用に二種ある。一は物理的原因によるもので他は化學的原因によるものである。前者は Ni 觸媒に  $Al_2O_3$  を混合せる場合の如き單に表面を擴大して活性粒子の結合を防ぐ様なものであり、後者は Ni 觸媒に Cu を加へる様な場合である。即ち Ni 觸媒を Ni-Cu の炭酸醋鹽より還元して拵へる場合には此を  $180^\circ C$  で還元することが出来る。(Ni 鹽のみでは  $300^\circ C$  でなければ還元出来ず)。此は Cu 鹽の還元が非常なる發熱反應であつて Local heating が Ni 鹽の還元を可能ならしむるによると云ふ。(李泰圭抄録)

### 五酸化窒素の分解に對する輻射の影響

F. Daniels; Activation et Structure des Molecules, 333, (1928)

五酸化窒素の分解は反應の機構を説明する上に面白い反應である。著者はこの反應に輻射が如何なる影響を及ぼすかに就て種々の實驗的事實を述べてゐる。

1.  $N_2O_5$  の氣流を  $200^\circ C$  に熱した空氣の流と衝突させると分解することが認められるが、これは輻射によるものではなく高温の空氣の有する運動エネルギーによるものらしい。



(8)

抄

録

2.  $N_2O_5$  を  $CO$  と  $O_2$  との混合氣體中に入れ、これを爆發させると  $N_2O_5$  は分解するが、これも壁からの輻射によるものではなく爆發の高温によるものらしい。

3.  $N_2O_5$  はそれが吸収する赤外線輻射によつて分解しないのみならず、吸収する輻射の波長は Critical increment から計算したものと一致しない。

4. 熱した硝子、白金メッキした硝子、石英、岩鹽によつて  $N_2O_5$  の分解を観察した所が、何れの場合も同様に分解した。岩鹽、石英は赤外線に透明である故に、赤外部に於て放射する輻射は弱く、輻射説によればこの場合には分解が最も少くなければならない。それ故にこれは輻射の影響ではない。

5. 種々の溶媒内の  $N_2O_5$  の分解速度は氣相に於けるものと略同様である。Critical increment が溶媒によつて少し異なる故に輻射説からすれば赤外線に於ける吸収帯の移動がある筈であるが、これは實際認められない。

6. 壁からの輻射のエネルギーは實際分解した量に比して非常に不足である。

7. 輻射によつて分解が起るとすれば反對に生成の際には發光が豫期されるがこれは  $N_2O_5$  の場合は實驗によつて認められなかつた。

8. 斯様に赤外線輻射は  $N_2O_5$  を分解させないが、可視光線も亦  $N_2O_5$  を分解させないのみならず、この部分に  $N_2O_5$  の吸収帯が無い。只  $NO_2$  の存在する場合に青の光によつて分解が起る。これに關して四つの可能なる説を述べ、實驗的事實及び量子生成率等から考察してみると結局  $NO_2$  が光を吸収して活性化され、第二種の衝突によつて  $N_2O_5$  を活性化させてこれを分解さすといふ説が最もよいらしい。(城野和三郎抄録)

### 白金の表面に於けるエチルエーテルの熱分解

均一系に於ける反應と不均一系に於ける反應の速度及び反應の溫度係数が如何に變化するかを比較するのは興味あることである。著者は均一系に於ける一分子反應

に對する觸媒の作用を見る爲に熱したる白金の表面に於けるエチルエーテルの分解を研究した。

白金線は電氣的に熱し、その温度は抵抗によつて測る。反應の進行は毛细管壓力計を用ひて壓力の變化によつて知ることが出来る。實驗の結果反應は均一系に於けると同様で



であるらしい。一次反應速度恒數(k)を計算してみると反應の終りに近づくに従ひ非常に小さくなる。又反應物質の一定分數の分解に要する時間は高壓の場合は一定であるが低壓になるに従つて長くなる。即ち高壓に於ては一分子分解であるが低壓になれば二次反應となる。これは Hinshelwood が均一系の反應に於て認めたものと同様である。k の小さくなり始める壓力は温度の降下と共に増す。

反應生成物の過剰の存在は均一系の場合と同様反應に何等の關係もない。これと反對に水素を加へることによつて k の小さくなることを防ぐ。活性化熱は 52000 cal であつて均一系のそれと實驗の誤差の範圍で一致する。

これらの結果から見れば白金の接觸作用はないらしい。即ちエーテルが分解する爲には白金に吸着される必要はなく、直接白金からエネルギーを得るか、又は白金からエネルギーを得た分子との衝突によつてエネルギーを得ることによつて白金の表面に近い部分に於て反應するのである。(城野和三郎抄録)

### 爆發性混合氣體の爆發速度の連鎖機構による説明

B. Lewis; J. Amer. Chem. Soc. 52, 3120 (1930)

爆發性混合氣體の爆發の速度は一定の温度、壓力、組成の下に於ては一定の値を有しこれは 1000—4000 メートル / 秒といふ様な可成り大きい値である。この爆發波の大なる速度を説明する爲に種々の説が提出された。即ち燃燒によつて達する高

(10)

抄

録

温の分子の速度、或はその温度の氣體中に於ける音波の速度と比較せられ、或は又流体力學から説明しようとしたが何れも實驗結果と比較して充分でない。そこで著者はこれを反應の連鎖機構によつて説明しようとした。これは簡単に述べると次の様である。

反應の連鎖の各々は多くは發熱反應であつて、各反應に於て發生したエネルギーは反應生成物の分子の各自由度に同様に分配され、出來た分子の或者は運動の三自由度のエネルギーに相當する速度を以て爆發の傳はる方向に動く。この活性分子が次の反應にエネルギーを與へ、斯くして反應物質の分子が次第にエネルギーを蓄積して遂に一定の極限值に達する。この極限値のエネルギーを持つた分子の運動の速度が爆發波の速度を決定する。

$H_2$  と  $Cl_2$  との爆發の際には最初の點火によつて  $H$  原子が出來、連鎖反應を繰返して最後に出來る極限値のエネルギーを有する  $Cl$  原子は熱化學の數値から 13.235 Kcal. のものである。これが爆發波の速度を決定する。同様の説明を酸素水素の爆發及び一酸化炭素と酸素との爆發に試みて何れも非常によい結果を與へてゐる。酸素水素の場合は反應は  $OH$  から始まり最後の極限値のエネルギー運搬者は 54.15 Kcal. のエネルギーを有する  $OH$  であるが、これは二原子よりなる故にこの  $\frac{3}{2}$  の運動のエネルギーを有することになる。又一酸化炭素と酸素の場合は最後のエネルギー運搬者は  $O_2$  なる故にその有するエネルギーの  $\frac{3}{2}$  は爆發波の速度を決定する所の運動エネルギーとなる。その他多くの爆發波傳播速度に對して同様の説明を加へ、何れも數パーセントの誤差の範圍で實驗値と一致する値を得てゐる。

(城野和三郎抄録)

### 摩擦の本性に就て

P. E. Shaw; Phil. Mag. 9, No. 58, 628 (1910)

固體の表面を互に離す時の現象を電氣的分離として考へられる事は既に知られて

ゐる所であつて、二つの固體表面が互に接觸してゐる場合に於てはそれらの固體間に結合が起り、互に離れる時は二つの表面に帯電現象が起るのである。故に摩擦に於て爲される仕事の量は全電氣的分離に於て爲される仕事の量に表面構造の歪を起すに要する仕事の量を加へたものに等しいと考へられる。

今一般的摩擦の法則を數式的に各平面の單一原子の極限にまで擴張すると次式が得られる。

$$\rho = \frac{1}{\mu} \tau$$

こゝに  $\rho$  は各原子の斥力であつて、 $\tau$  はズリに抵抗する原子毎の凝集力を表はす。即ち  $\rho$  及び  $\tau$  は接觸面の各點に於て變化するがその比は或恒數を示す。併し乍らこの簡単な摩擦の法則はその應用の範圍が局限されてゐて、例へば平面上に鋭い器具を以て書かれる場合の如き接觸面の何れかが非常に大なる曲率を有する時は一般の摩擦の法則は適用出來ないのである。(吉本晴一抄録)

### 固體面接觸の際に於ける二三の現象に就て

W. Stone; Phil. Mag. 9, No.58, 610 (1930)

著者は極めて小さい二つの硝子球を作り、一方を絹糸で作つた環と硝子纖維とを以て垂直に支へ、これに水平に支へた他方の球を接觸せしめ、此の二球間に作用する附着力の現象を観察した。水平に支へられた硝子球の他端は測微尺に連結されてゐる。

最初大氣中に於て實驗され、次で特殊の裝置を用ひて人工的に乾燥された空氣中に於て、最後に水中に浸された小球間に働く附着力を見たのである。

實驗結果の説明に就ての諸立脚點を次の様にあげる事が出来る。

1. 純粹の表面を持つ硝子球間に作用する眞の附着力
2. 硝子球間の水或は他の液體の薄膜の表面張力

(12)

抄 録

3. 硝子球の一般的帯電、或は接觸面かその附近に於ける部分的帯電
4. 普通の方法では取去ることの出来ない表面の附着物による附着
5. 重力（但しこれは無視することが出来る）

硝子球間に作用する附着現象はその表面を錯雑化した水分子の存在に負ふ處大である。これは乾燥した空氣中では附着現象の起らない事から考へられる。互に相離れた硝子球の表面についてゐる水はこれを熱することにより容易に取除くことが出来るのであるが、互に接觸してゐる點についてゐる水分子を除き去る事は殆ど不可能である。即ち球が熔融する迄熱するも二球は離れない。

電氣現象による考へ方は用ふる固体の種類により種々の場合が生ずる。例へば獨逸軟硝子の場合は帯電現象起らず、Jena 燃燒硝子を用ひた場合は帯電現象を現はす。水中に浸した硝子球間に附着現象が起らない。（吉本晴一抄録）